



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 1 281 395 A1

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

05.02.2003 Bulletin 2003/06

(51) Int Cl.7: A61K 7/48

(21) Numéro de dépôt: 02291582.1

(22) Date de dépôt: 25.06.2002

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 18.07.2001 FR 0109614

(71) Demandeur: L'OREAL  
75008 Paris (FR)

(72) Inventeur: L'Alloret, Florence  
75013 Paris (FR)

(74) Mandataire: Rasson, Catherine  
L'OREAL-DPI  
6 rue Bertrand Sincholle  
92585 Clichy Cedex (FR)

**(54) Composition à usage cosmétique ou dermatologique contenant un polymère tribloc**

(57) La présente demande concerne une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, la quantité de bloc polymérique A étant égale ou supérieu-

re à 50 % du poids total du polymère triblocs.

La composition a aussi pour objet l'utilisation de ladite composition, notamment dans le domaine cosmétique pour le soin, le nettoyage, la protection et/ou le maquillage de la peau, des fibres kératiniques et/ou des muqueuses.

**Description**

[0001] La présente demande se rapporte à une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère bloc, et à ses utilisations dans le domaine cosmétique ou dermatologique, notamment pour le soin, le nettoyage, la protection et/ou le maquillage des matières kératiniques (peau, muqueuses, fibres kératiniques telles que cheveux et cils).

5 [0002] Le plus souvent, les compositions cosmétiques, notamment celles destinées au soin ou au nettoyage de la peau humaine ou des cheveux, comprennent une phase aqueuse qui est gélifiée, c'est-à-dire épaisse, à l'aide d'un ou de plusieurs agent(s) épaisseur(s) ou gélifiant(s). Il peut s'agir par exemple de lotions qui sont des solutions aqueuses ne contenant pas de phase huileuse, ou d'émulsions qui peuvent être des émulsions directes huile-dans-eau (H/E) comportant une phase grasse ou phase huileuse dispersée dans une phase continue aqueuse, ou des émulsions inverses eau-dans-huile (E/H) comportant une phase aqueuse dispersée dans une phase continue huileuse. On entend ici par « émulsions » aussi bien les dispersions obtenues en absence de tensioactifs émulsionnants que les émulsions obtenues en présence de tensioactifs émulsionnants.

10 [0003] Les émulsions huile-dans-eau sont les plus demandées dans le domaine cosmétique du fait qu'elles apportent à l'application sur la peau, un toucher plus doux, moins gras, plus frais et plus léger que les systèmes d'émulsions eau-dans-huile, grâce à la présence d'eau dans la phase externe continue.

15 [0004] La nature des composés utilisés pour gélifier la phase aqueuse et leur teneur dans la composition sont choisies en fonction du type de texture désiré, qui peut varier des lotions fluides aux émulsions plus ou moins épaisses pouvant constituer des laits ou des crèmes. Les principaux agents épaisseur(s) ou gélifiant(s) utilisés dans le domaine cosmétique sont choisis parmi les composés suivants :

20 - les polymères naturels tels que les gommes de xanthane et de guar ou encore les dérivés cellulosiques, les amidons et les alginates. Ces composés n'apportent pas des propriétés cosmétiques suffisamment bonnes pour être utilisés seuls comme agent épaisseur(s) ou gélifiant(s). Leur origine naturelle peut d'autre part induire des problèmes de reproductibilité entre les lots de matière première, se traduisant par une variabilité du pouvoir gélifiant.

25 - les gélifiant(s) polymériques réticulés tels que les Carbopol commercialisés par la société Goodrich, ou les polymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique réticulés et au moins partiellement neutralisés comme par exemple le produit commercialisé sous la dénomination Hostacerin AMPS par la société Clariant. Ces agents gélifiant(s) réticulés nécessitent de suivre un protocole spécifique de dispersion dans l'eau ou dans la phase huileuse, afin d'obtenir des niveaux de viscosité reproductibles. Différents agents gélifiant(s) sont proposés afin de limiter ces problèmes de dispersions, comme par exemple les carbopol ETD qui sont des carbopol particuliers dits « faciles à disperser » (ETD = « Easy To Disperse ») ou encore les gélifiant(s) réticulés dispersés dans une huile ou un mélange d'huiles, tel que le polyacrylamide commercialisé par la société Seppic sous la dénomination Séipel 305. Toutefois, la dispersion dans l'eau des Carbopol ETD nécessite de suivre un protocole spécifique de gonflement du polymère, tandis que les gélifiant(s) fournis en dispersion dans une huile introduisent obligatoirement dans la composition une phase huileuse et des tensioactifs.

30 [0005] Par ailleurs, les gélifiant(s) cités ci-dessus ne possèdent pas de propriétés amphiphiles susceptibles de stabiliser les globules de la phase dispersée dans la phase continue d'une émulsion. On doit alors soit introduire des tensioactifs émulsionnants pour obtenir des émulsions stables soit n'introduire que de faibles teneurs en huile (en général inférieure à 10%) et concevoir des textures très gélifiées. Or, on recherche constamment à réduire la teneur en tensioactif émulsionnant dans les émulsions afin d'améliorer leur innocuité vis à vis de la peau, des yeux et du cuir chevelu. Par ailleurs, on cherche à pouvoir avoir la plus grande liberté possible dans la formulation, c'est-à-dire pouvoir obtenir une composition qui soit stable, quelle que soit la quantité d'huile introduite et quelle que soit la viscosité finale de la composition (gélification plus ou moins grande).

35 [0006] Il existe des gélifiant(s) amphiphiles réticulés tels que les produits commercialisés par la société Goodrich sous la dénomination Pemulen, qui permettent d'incorporer des fractions en huile plus importantes, mais ils sont utilisés en général en présence d'autres gélifiant(s) hydrophiles car leurs propriétés gélifiantes et cosmétiques ne sont pas importantes et/ou bonnes.

40 [0007] Il subsiste donc le besoin de disposer d'un composé permettant de gélifier une phase aqueuse afin d'obtenir une large gamme de textures, et présentant de bonnes propriétés cosmétiques, qui soit facile à disperser dans l'eau et dont le pouvoir épaisseur(s) ou gélifiant(s) soit reproductible, et qui, par ailleurs, de manière préférée, présente à la fois des propriétés gélifiantes et émulsionnantes.

45 [0008] La demanderesse a découvert de façon inattendue une nouvelle famille de polymères blocs permettant d'atteindre le but de l'invention. Ces polymères blocs sont des polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles, de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe ; ils présentent

des propriétés de gélification de phase aqueuse, à des concentrations en poids inférieures à 15 % en poids. Ces polymères permettent d'obtenir une large gamme de textures ayant de bonnes propriétés cosmétiques. La solubilisation ou dispersion de ces polymères dans l'eau est facile et les propriétés de gélification obtenues sont reproductibles en fonction des différents lots.

5 [0009] Ces polymères permettent également de préparer des compositions cosmétiques ou dermatologiques comportant une phase aqueuse dont le pH peut varier dans une large gamme et dont la viscosité reste stable dans le temps à température ambiante ou à des températures plus élevées. Ils permettent en outre de réaliser des produits homogènes, non-coulants, non-filants, doux et glissants à l'application et stables à la conservation.

10 [0010] La présente invention concerne une composition cosmétique et/ou dermatologique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B est un bloc polymérique hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs.

15 [0011] La proportion d'au moins 50 % de bloc polymérique A permet d'obtenir de bonnes propriétés de gélification du polymère.

20 [0012] En outre, selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les polymères triblocs utilisés selon l'invention comme gélifiants ont un bloc polymérique hydrosoluble ionique A qui est totalement hydrosoluble, c'est-à-dire qui est complètement exempt de monomère hydrophobe, et des blocs polymériques hydrophobes B qui sont totalement hydrophobes, c'est-à-dire qui sont complètement exempts de monomère hydrophile.

25 [0013] Les polymères triblocs préférés B-A-B, comportant un bloc polymérique ionique A totalement hydrosoluble et des blocs polymériques B totalement hydrophobes présentent l'avantage d'être faciles à synthétiser et de donner une aussi bonne gélification que les autres pour des concentrations moindres.

30 [0014] Ainsi, la composition selon l'invention comprend de manière préférée au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique ionique totalement hydrosoluble et B est un bloc polymérique totalement hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs.

35 [0015] Les polymères triblocs utilisés selon l'invention et notamment les polymères préférés comportant un bloc polymérique ionique A totalement hydrosoluble et deux blocs polymériques B totalement hydrophobes, permettent d'obtenir la gélification satisfaisante des phases aqueuses des compositions pour application topique, notamment cosmétiques ou dermatologiques.

40 [0016] L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs, pour gélifier et/ou épaisser une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant au moins une phase aqueuse.

45 [0017] De manière préférée, l'invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique ionique totalement hydrosoluble et B un bloc polymérique totalement hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs, pour la gélification d'une composition cosmétique ou dermatologique comprenant au moins une phase aqueuse.

50 [0018] Comme décrit ci-dessus, les polymères triblocs utilisés selon l'invention permettent d'obtenir une bonne gélification des phases aqueuses. Par ailleurs, ce pouvoir gélifiant présente l'avantage d'être peu modifié en présence de tensioactifs, que ceux-ci soient non ioniques ou ioniques (anioniques ou cationiques) et que ce soient des tensioactifs émulsionnants ou des tensioactifs détergents (ou tensioactifs moussants). Quand la quantité de tensioactif est élevée (supérieur à 1 %), le pouvoir gélifiant subsiste même s'il peut être diminué.

55 [0019] Par ailleurs, la demanderesse a trouvé de manière inattendue que les polymères de l'invention de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, la quantité de bloc polymérique A étant égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs, avaient des propriétés émulsionnantes et pouvaient également être utilisés pour la préparation d'émulsion sans tensioactif émulsionnant ou contenant de faibles teneurs en tensioactif émulsionnant (de 0 à environ 1 % en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence moins de 0,5 % en poids), notamment d'émulsions H/E. On entend dans la présente demande par « tensioactif émulsionnant » les tensioactifs monomères ayant des propriétés émulsionnantes.

60 [0020] Aussi, l'invention a encore pour objet une composition cosmétique et/ou dermatologique sous forme d'émulsion huile-dans-eau comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0 à environ 1 % en poids de tensioactif émulsionnant, par rapport au poids total de la composition, et qu'elle est conforme à la composition définie ci-dessus comprenant un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs. L'émulsion ainsi obtenue est considérée comme une émulsion exempte de tensioactif émulsionnant.

65 [0021] Par ailleurs, la demanderesse a trouvé également de manière inattendue qu'il se produisait une synergie de

géification quand on utilisait un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, la quantité de bloc polymérique A étant égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs, avec un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible diblocs neutre A'-B dans lequel A' est un bloc polymérique hydrosoluble neutre et B un bloc polymérique hydrophobe.

5 [0022] Aussi, l'invention a encore pour objet une composition cosmétique et/ou dermatologique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs, et au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible diblocs neutre A'-B dans lequel A' est un bloc polymérique hydrosoluble

10 neutre et B un bloc polymérique hydrophobe.

15 [0023] Par « hydrosoluble ou hydrodispersible », on entend dans la présente demande, des polymères qui, introduits dans une phase aqueuse à 25°C, à une concentration en poids égale à 1%, permettent l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est à dire ayant une valeur de transmittance maximum de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 70%, de préférence d'au moins 80%.

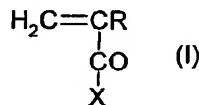
20 [0024] Par « bloc polymérique », on entend dans la présente demande un polymère (homopolymère ou copolymère) dont la masse molaire est supérieure à 400 g/mole, et de préférence supérieure à 800 g/mole.

25 [0025] Par « bloc hydrophobe », on entend dans la présente demande, un polymère (homopolymère ou copolymère) qui, introduit dans un solvant hydrocarboné à 25°C, à une concentration en poids égale à 1%, permet l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est à dire ayant une valeur de transmittance maximum de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 70%, de préférence d'au moins 80%. Le solvant hydrocarboné utilisé ici a une constante diélectrique mesurée à 25°C, inférieure à 50 ; ce solvant peut être notamment choisi parmi les alcanes tels que le cyclohexane (constante diélectrique : 2,02) ; les solvants aromatiques tels que l'éthylbenzène (constante diélectrique : 2,4) ; les cétones telles que la cyclohexanone (constante diélectrique : 18,3) ; les éthers tels que le diéthyléther (constante diélectrique = 4,4) ; les alcools tels que le cyclohexanol (constante diélectrique: 15,0) ; les solvants chlorés hydrocarbonés tels que le dichlorométhane (constante diélectrique: 9,08) ; les amides telles que la diméthylformamide ; et les esters tels que l'acétate d'éthyle (constante diélectrique : 6,02).

30 [0026] Les compositions de l'invention étant destinées à une application topique contiennent un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les muqueuses et les cheveux ou toute autre zone cutanée du corps.

35 [0027] Dans les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles de structure triblocs B-A-B, utilisés dans la composition de l'invention, le bloc hydrosoluble ionique A est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles (Ia), ou leurs sels, comme par exemple :

- l'acide (méth)acrylique,
- l'acide styrène sulfonique,
- l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
- l'acide vinyl phosphonique,
- l'acide maléique,
- l'acide itaconique,
- l'acide crotonique,
- le chlorure de diméthylallyl ammonium,
- le chlorure de méthylvinylimidazolium,
- les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthyléniques, obtenues par exemple par quaternisation de monomères comportant une insaturation éthylénique et comportant une fonction amine, par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogène mobile (ex : chloroacétate) ou par des sulfones cycliques (ex : propane sulfone),
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (I) suivante :



55

dans laquelle :

EP 1 281 395 A1

- R est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ;
- X est choisi parmi :

5            - les oxydes d'alkyle de type —OR<sub>1</sub> où R<sub>1</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupement carboxylate (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) et/ou sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et/ou sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et/ou phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) et/ou ammonium quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>), les radicaux R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> + R<sub>4</sub> ne dépasse pas 6. En outre, le radical R<sub>1</sub> peut être éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH) ; acide carboxylique (-COOH) ; éther (-O-) ; amine primaire (-NH<sub>2</sub>) ; amine secondaire (-NHR<sub>5</sub>) ; amine tertiaire (-NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>), les radicaux R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>1</sub> + R<sub>5</sub> + R<sub>6</sub> ne dépasse pas 6.

10            Comme monomères vinyliques comportant des groupes ester (X=OR<sub>1</sub>), on peut citer par exemple le méthacrylate de diméthylaminoéthyl quaternisé (MADAME).

15            - les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>7</sub> et -NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub> dans lesquels R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>7</sub> + R<sub>8</sub> ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R<sub>7</sub> et/ou R<sub>8</sub> étant substitués par au moins un groupement carboxylate (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) et/ou sulfonique (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et/ou sulfate (-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et/ou phosphate (-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) et/ou amine quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>), les radicaux R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>7</sub> + R<sub>8</sub> + R<sub>9</sub> + R<sub>10</sub> + R<sub>11</sub> ne dépasse pas 6. En outre, les radicaux R<sub>7</sub> et/ou R<sub>8</sub> peuvent éventuellement être substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH) ; acide carboxylique (COOH), éther (-O-) ; amine primaire (-NH<sub>2</sub>) ; amine secondaire (-NHR<sub>5</sub>) ; amine tertiaire (-NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>) où R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> ont les significations indiquées ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>7</sub> + R<sub>8</sub> + R<sub>5</sub> + R<sub>6</sub> ne dépasse pas 6.

20            Comme monomères vinyliques comportant des groupes amide, on peut citer par exemple l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), le chlorure de (méth)acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC et MAPTAC) ;

25            - les substituants R et X étant tels que le monomère de formule (I) soit hydrosoluble ;

30            - et les mélanges de ces monomères (Ia).

35            [0028] A côté des monomères hydrosolubles (Ia) indiqués ci-dessus et toujours présents, le bloc hydrosoluble ionique A des polymères de l'invention peut éventuellement être obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les monomères hydrophobes (Ib), les monomères hydrosolubles neutres (Ic) et leurs mélanges. Les monomères hydrophobes éventuellement présents doivent être en une quantité suffisamment faible pour que le bloc A soit hydrosoluble.

40            [0029] On peut citer par exemple comme monomères hydrophobes (Ib) utilisables dans le bloc hydrosoluble ionique A :

45            - le styrène et ses dérivés tel que le 4-butylstyrène, l'alpha méthylstyrène et le vinyltoluène,

50            - l'acétate de vinyle de formule CH<sub>2</sub>=CH-OCOCH<sub>3</sub> ;

55            - les vinyléthers de formule CH<sub>2</sub>=CHOR<sub>12</sub> dans laquelle R<sub>12</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;

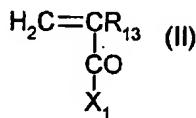
55            - l'acrylonitrile ;

56            - la caprolactone ;

57            - le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène ;

58            - les monomères siliconés insaturés, tels que le méthacryloxypropyl-tris(triméthylsiloxy)silane et les méthacrylamides siliconés,

59            - les monomères vinyliques hydrophobes de formule (II) suivante :



10 dans laquelle :

- $\text{R}_{13}$  est choisi parmi  $\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$  ;
- $\text{X}_1$  est choisi parmi :

15 - les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}_{14}$  où  $\text{R}_{14}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer par exemple comme monomères de ce type, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (meth)acrylate de *n*-butyle, le (meth)acrylate de *tertio*-butyle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle et l'acrylate d'éthyle 2-hexyle.

20 - les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_{15}$  et  $-\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$  dans lesquels  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}_{15} + \text{R}_{16}$  ne dépasse pas 6.

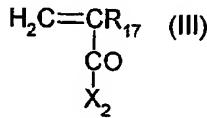
25 - les substituants  $\text{R}_{13}$  et  $\text{X}_1$  étant tels que le monomère de formule (II) soit hydrophobe.

et les mélanges de ces monomères.

[0030] Comme monomères hydrosolubles neutres (Ic), on peut citer par exemple :

30 - le (méth)acrylamide,

- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- l'anhydride maléique,
- la vinylamine,
- les N-vinyllactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinyl-pyrrolidone, la N-butyrolactame et la N-vinylcaprolactame,
- l'alcool vinylique de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ ,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (III) suivante :



45

dans laquelle :

50 -  $\text{R}_{17}$  est choisi parmi  $\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$  ;

- $\text{X}_2$  est choisi parmi :

55 - les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}_{18}$  où  $\text{R}_{18}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement acide carboxylique ( $-\text{COOH}$ ), hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; éther ( $-\text{O}-$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) ; amine secondaire ( $-\text{NHR}_{19}$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$ ), les radicaux  $\text{R}_{19}$  et  $\text{R}_{20}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}_{18} + \text{R}_{19} + \text{R}_{20}$  ne dépasse pas 6. On peut citer par exemple comme monomères de formule (III) où  $\text{X}_2$  est un radical  $-\text{OR}_{18}$ , le (méth)

EP 1 281 395 A1

acrylate de glycidyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, et les (méth)acrylates d'éthylène glycol, de diéthylèneglycol ou de polyalkylèneglycol.

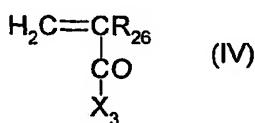
- les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_{21}$  et  $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$  dans lesquels  $\text{R}_{21}$  et  $\text{R}_{22}$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}_{21} + \text{R}_{22}$  ne dépasse pas 6, lesdits radicaux  $\text{R}_{21}$  et  $\text{R}_{22}$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-\text{OH}$ ) ; acide carboxylique ( $\text{CO}_2\text{H}$ ) ; éther ( $-\text{O}-$ ) ; amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ) amine secondaire ( $-\text{NHR}_{23}$ ) ; ou amine tertiaire ( $-\text{NR}_{23}\text{R}_{24}$ ), les radicaux  $\text{R}_{23}$  et  $\text{R}_{24}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}_{21} + \text{R}_{22} + \text{R}_{23} + \text{R}_{24}$  ne dépasse pas 6. On peut citer par exemple comme monomères de ce type, le diméthylamino-éthylméthacrylamide et la N,N-diméthylacrylamide.
- les substituants  $\text{R}_{17}$  et  $\text{X}_2$  étant tels que le monomère de formule (III) soit hydrosoluble.
- les mélanges de ces monomères (Ic).

[0031] Outre les monomères hydrosolubles indiqués ci-dessus, le bloc hydrosoluble ionique A peut également être un polymère hydrosoluble ionique tel que par exemple la polyéthylène imine.

[0032] Le bloc hydrosoluble ionique A est totalement ou partiellement neutralisé. On entend par « partiellement neutralisé » une neutralisation d'au moins 20 % en mole. Le taux de neutralisation est de préférence d'au moins 30 % et mieux de 40 à 100 % en mole. Le bloc hydrosoluble ionique A peut être neutralisé par une base minérale ou organique. Cette base peut être choisie, par exemple, parmi les sels de sodium, ammonium, lithium, calcium, magnésium, ammonium substitué par 1 à 4 groupes alkyle portant de 1 à 15 atomes de carbone, ou encore parmi les bases organiques comme la mono-, la di-, et la triéthanolamine, l'aminooéthylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, et les acides aminés basiques, tels que l'arginine et la lysine, et leurs mélanges.

[0033] Le bloc hydrophobe B est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrophobes (Id), tels que par exemple :

- le styrène et ses dérivés tel que le 4-butylstyrène, l'alpha méthylstyrène et le vinyltoluène,
- l'acétate de vinyle de formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ ,
- les vinyléthers de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{25}$  dans laquelle  $\text{R}_{25}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 atomes de carbone,
- l'acrylonitrile,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- la caprolactone,
- les alcènes tels que l'éthylène, le propylène, le butylène et le butadiène,
- les monomères siliconés insaturés tels que le méthacryloxypropyl-tris(triméthylsiloxy)silane et les méthacrylamides siliconés, ainsi que les dérivés siliconés conduisant après polymérisation à des polymères siliconés, tels que le polydiméthylsiloxane,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (IV) suivante :



50 dans laquelle :

- $\text{R}_{26}$  est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$  ;
- $\text{X}_3$  est choisi parmi :
  - les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}_{27}$  où  $\text{R}_{27}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode,

EP 1 281 395 A1

5 brome, chlore, fluor) ; un groupement carboxylate ( $-CO_2^-$ ), sulfonique ( $-SO_3^-$ ), sulfate ( $-SO_4^-$ ), phosphate  
10 ( $-PO_4H_2^-$ ), hydroxy ( $-OH$ ), acide carboxylique ( $-COOH$ ), éther ( $-O-$ ), amine primaire ( $-NH_2$ ), amine secondaire  
15 ( $-NHR_{28}$ ), tertiaire ( $-NR_{28}R_{29}$ ) ou quaternaire ( $-N^+R_{28}R_{29}R_{30}$ ), les radicaux  $R_{28}$ ,  $R_{29}$  et  $R_{30}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_{27} + R_{28} + R_{29} + R_{30}$  ne dépasse pas 22 ; ou bien  $R_{27}$  est un radical perfluoroalkyle, comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone.

10 Comme monomères vinyliques hydrophobes comportant des groupements oxydes d'alkyle de type — $OR_{27}$ , on peut citer par exemple le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (methyl)acrylate de n-butyle, le (methyl)acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle et l'acrylate d'éthyle 2-hexyle. Comme monomère de formule (IV) avec un radical perfluoroalkyle constituant le groupe  $R_{27}$ , on peut citer par exemple l'acrylate d'éthyle perfluoroctyle et le (methyl)acrylate de trifluorométhyle ;

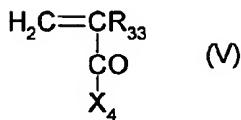
15 - les groupements  $-NH_3$ ,  $-NHR_{31}$  et  $-NR_{31}R_{32}$  dans lesquels les radicaux  $R_{31}$  et  $R_{32}$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R_{31} + R_{32}$  ne dépasse pas 22, lesdits radicaux  $R_{31}$  et  $R_{32}$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ( $-OH$ ), éther ( $-O-$ ), carboxylate ( $-CO_2^-$ ), sulfonique ( $-SO_3^-$ ), sulfate ( $-SO_4^-$ ), phosphate ( $-PO_4H_2^-$ ), acide carboxylique ( $-COOH$ ), amine primaire ( $-NH_2$ ), amine secondaire ( $-NHR_{28}$ ), tertiaire ( $-NR_{28}R_{29}$ ), ou quaternaire ( $-N^+R_{28}R_{29}R_{30}$ ) où  $R_{28}$ ,  $R_{29}$  et  $R_{30}$  ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_{31} + R_{32} + R_{28} + R_{29} + R_{30}$  ne dépasse pas 22.  $R_{31}$  et  $R_{32}$  indépendamment l'un de l'autre peuvent également être un radical perfluoroalkyle, comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone.

20 25 - les substituants  $R_{26}$  et  $X_3$  étant tels que le monomère de formule (IV) soit hydrophobe ;  
- ou des mélanges de ces monomères (Id).

30 [0034] A côté des monomères hydrophobes (Id) indiqués ci-dessus et toujours présents, le bloc hydrophobe B des polymères de l'invention peut éventuellement être obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles ioniques ou neutres (Ie), les dits monomères hydrosolubles étant présents en une quantité suffisamment faible pour que le bloc B soit hydrophobe.

[0035] Comme monomères hydrosolubles (Ie), on peut citer par exemple les composés suivants ou leurs sels :

35 - l'acide (methyl)acrylique ;  
- l'acide styrène sulfonique ;  
- l'acide vinylsulfonique et l'acide (methyl)allylsulfonique ;  
- l'acide vinyl phosphonique ;  
- l'anhydride maléique ;  
40 - l'acide maléique ;  
- l'acide itaconique ;  
- l'acide crotonique ;  
- le chlorure de diméthylallyl ammonium ;  
- le chlorure de méthylvinylimidazolium ;  
45 - le (methyl)acrylamide ;  
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide ;  
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide ;  
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butyrolactame et la N-vinylcaprolactame,  
50 - l'alcool vinylique de formule  $CH_2=CHOH$  ;  
- la 2-vinylpyridine et la 4-vinylpyridine ;  
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (V) suivante :



10 dans laquelle :

- $\text{R}_{33}$  est choisi parmi  $\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$  ;
- $\text{X}_4$  est choisi parmi :

15

- les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}_{34}$  où  $\text{R}_{34}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement carboxylate ( $-\text{COO}^-$ ), acide carboxylique ( $-\text{COOH}$ ), sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ), sulfate ( $-\text{SO}_4^{2-}$ ), phosphate ( $-\text{PO}_4^{2-}$ ), hydroxy ( $-\text{OH}$ ), éther ( $-\text{O}-$ ), amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ), amine secondaire ( $-\text{NHR}_{35}$ ), amine tertiaire ( $-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$ ) ou un ammonium quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$ ) les radicaux  $\text{R}_{35}$ ,  $\text{R}_{36}$  et  $\text{R}_{37}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}_{34} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$  ne dépasse pas 6.

20

25

Comme monomères vinyliques comportant des groupes ester ( $\text{X}_4=\text{OR}_{34}$ ), on peut citer par exemple le méthacrylate de diméthylaminoéthyl quaternisé (MADAME), le (méth)acrylate de glycidyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, et les (méth)acrylates d'éthylène glycol, de diéthyléneglycol ou de polyalkylène-glycol.

30

- les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_{38}$  et  $-\text{NR}_{38}\text{R}_{39}$  dans lesquels les radicaux  $\text{R}_{38}$  et  $\text{R}_{39}$  sont, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}_{38} + \text{R}_{39}$  ne dépasse pas 6, lesdits radicaux  $\text{R}_{38}$  et/ou  $\text{R}_{39}$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement carboxylate ( $-\text{COO}^-$ ), sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ); sulfate ( $-\text{SO}_4^{2-}$ ); phosphate ( $-\text{PO}_4^{2-}$ ); hydroxy ( $-\text{OH}$ ); acide carboxylique ( $-\text{COOH}$ ), éther ( $-\text{O}-$ ); amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ); amine secondaire ( $-\text{NHR}_{35}$ ), tertiaire ( $-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$ ) ou un ammonium quaternaire ( $-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$ ) où  $\text{R}_{35}$ ,  $\text{R}_{36}$  et  $\text{R}_{37}$  ont la même signification qu'indiquée ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}_{38} + \text{R}_{39} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$  ne dépasse pas 6.

35

40

Comme monomères vinyliques hydrosolubles de formule (V) comportant des groupes amide, on peut citer par exemple l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), le chlorure de (méth)acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC et MAPTAC) et la N,N diméthylacrylamide.

- les substituants  $\text{R}_{33}$  et  $\text{X}_4$  étant tels que le monomère de formule (V) soit hydrosoluble.
- et les mélanges des monomères (le).

45

[0036] Dans le polymère triblocs B-A-B, les deux blocs B peuvent être identiques ou différents.

[0037] Les polymères triblocs utilisés dans la composition de l'invention ont une masse molaire allant de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 g/mole à 300 000 g/mole. Le bloc hydrosoluble ionique A a une masse molaire allant de 600 g/mole à 300 000 g/mole, de préférence de 1 200 g/mole à 180 000 g/mole. Le bloc hydrophobe B a une masse molaire allant de 400 g/mole à 200 000 g/mole, de préférence de 800 g/mole à 120 000 g/mole.

[0038] Pour avoir un polymère hydrosoluble, la proportion du bloc hydrophile ionique A dans le polymère de l'invention est égale ou supérieure à 50 % en poids, et elle est de préférence supérieure à 60 % en poids par rapport au poids total du polymère triblocs (bloc A + blocs B).

[0039] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, si le polymère bloc utilisé dans la composition de l'invention contient un noyau aromatique, ce noyau n'est présent que dans un seul bloc (A ou B) mais jamais simultanément dans les blocs A et B.

[0040] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère tribloc comporte, comme bloc A, du polyacrylate de sodium et, comme bloc B, du polystyrène. Il peut s'agir plus spécialement du Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole).

[0041] Les polymères blocs de l'invention peuvent être préparés par les procédés de synthèse classiquement utilisés

pour obtenir des polymères blocs. On peut citer par exemple comme procédé de préparation, les polymérisations de type anionique ou cationique, et la polymérisation radicalaire contrôlée (voir "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1, ou Trends Polym. Sci. 4, page 183 (1996) de C. J. Hawker), qui peut être mise en oeuvre suivant différents procédés comme par exemple la voie par transfert d'atomes (Atom Transfer Radical Polymerization ou ATRP) (voir JACS, 117, page 5614 (1995), de Matyjaszewski et al.), la méthode des radicaux tels que les nitroxides (Georges et al., Macromolecules, 1993, 26, 2987) ou encore la voie par transfert de chaîne réversible avec addition-fragmentation (Radical Addition-Fragmentation chain Transfert) telle que le procédé MADIX (Macromolecular Design via the Interchange of Xanthate) (Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S.Z., Biadati T., Bouhadir G., Macromol. Symp., 2000, 150, 23). Les polymères triblocs utilisés dans la composition de l'invention peuvent être obtenus par ces procédés de synthèse. On peut aussi utiliser ces procédés pour obtenir un seul des deux types de blocs du polymère de l'invention, l'autre bloc étant introduit dans le polymère final par l'intermédiaire de l'amorceur utilisé ou bien par réaction de couplage entre les blocs A et B.

5 [0042] La quantité de polymère(s) triblocs dans la composition de l'invention peut varier selon le type de composition que l'on veut obtenir et le degré de gélification souhaitée. Elle peut aller par exemple de 0,01 à 20 % en poids, de préférence de 0,05 à 15 % en poids et mieux de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

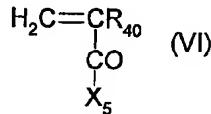
10 [0043] Comme indiqué plus haut, on observe une synergie quand les polymères triblocs B-A-B sont utilisés avec des polymères diblocs A'-B comprenant un bloc polymérique hydrosoluble neutre A et un bloc polymérique hydrophobe B. Ainsi, les polymères de l'invention peuvent être utilisés comme agents gélifiants, soit seuls (un ou plusieurs polymères triblocs B-A-B) soit en association avec un ou plusieurs polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles, de structure diblocs A'-B où A' est un bloc polymérique hydrosoluble neutre et B un bloc polymérique hydrophobe tel que défini ci-dessus pour le copolymère triblocs. La quantité du polymère triblocs ionique B-A-B dans le mélange de polymères triblocs ionique B-A-B et de polymères diblocs neutres A'-B est supérieure à 10 % en poids et de préférence supérieure à 20 % en poids par rapport à la quantité totale de polymères triblocs et diblocs, ce qui signifie que sur 100 % de mélange, il doit y avoir au moins 10 % de polymère(s) triblocs.

15 [0044] Dans les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles neutres A'-B, le bloc polymérique hydrophobe B a la même définition que celle donnée précédemment pour les polymères triblocs.

20 [0045] Le bloc hydrosoluble neutre A' peut être un polymère (homopolymère ou copolymère) polyoxyalkyléné et notamment polyoxyéthyléné ou polyoxypropyléné, comme par exemple le poly-oxyde d'éthylène (POE), le poly-oxyde de propylène (POP), les copolymères d'oxyde d'éthylène (OE), d'oxyde de propylène (OP) et leurs mélanges.

25 [0046] Le bloc hydrosoluble neutre A' peut également être obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles (lf) et leurs mélanges, comme par exemple :

- le (méth)acrylamide,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- 35 - la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butyrolactame et la N-vinylcaprolactame,
- l'alcool vinylique de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ ,
- l'anhydride maléique,
- 40 - la vinylamine,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (VI) suivante :



50 dans laquelle :

- $\text{R}_{40}$  est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$  ;
- $\text{X}_5$  est choisi parmi :
- 55 - les oxydes d'alkyle de type  $-\text{OR}_{41}$  où  $\text{R}_{41}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy (-OH); acide carboxylique (-COOH), éther (-O-); amine primaire ( $-\text{NH}_2$ ); amine secondaire ( $-\text{NHR}_{42}$ ) ; ou amine tertiaire ( $-\text{NR}_{42}\text{R}_{43}$ ), les radicaux  $\text{R}_{42}$  et  $\text{R}_{43}$  étant,

EP 1 281 395 A1

indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_{41} + R_{42} + R_{43}$  ne dépasse pas 6.

5 Comme monomères vinyliques hydrosolubles de formule (VI) comportant des groupes esters, on peut citer par exemple le (méth)acrylate de glycidyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, et les (méth)acrylates d'éthylène glycol, de diéthyléneglycol ou de polyalkyléneglycol.

10 - les groupements  $-NH_2$ ,  $-NHR_{44}$  et  $-NR_{44}R_{45}$  dans lesquels  $R_{44}$  et  $R_{45}$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R_{44} + R_{45}$  ne dépasse pas 6, lesdits radicaux  $R_{44}$  et  $R_{45}$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement acide carboxylique ( $-COOH$ ) ; hydroxy ( $-OH$ ) ; éther ( $-O-$ ) ; amine primaire ( $-NH_2$ ) ; amine secondaire ( $-NHR_{46}$ ), ou amine tertiaire ( $-NR_{46}R_{47}$ ), les radicaux  $R_{46}$  et  $R_{47}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_{44} + R_{45} + R_{46}$  et  $R_{47}$  ne dépasse pas 6.

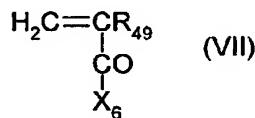
15 Comme monomères vinyliques hydrosolubles de formule (VI) comportant des groupes amides, on peut citer par exemple la N,N diméthylacrylamide.

20 - les substituants  $R_{40}$  et  $X_5$  étant tels que le monomère de formule (VI) soit hydrosoluble ;  
 - et les mélanges de ces monomères (If).

[0047] A côté des monomères (If), le bloc hydrosoluble neutre A' peut éventuellement également être obtenu à partir des monomères hydrophobes (Ig), les dits monomères hydrophobes étant présents en une quantité suffisamment faible par rapport aux monomères (If) pour que le bloc A' soit soluble dans l'eau.

[0048] Comme monomères hydrophobes (Ig), on peut citer par exemple :

30 - le styrène et ses dérivés tel que la 4-butylstyrène, l'alpha méthylstyrène et le vinyltoluène,  
 - l'acétate de vinyle de formule  $CH_2=CH-O-COCH_3$  ;  
 - les vinyléthers de formule  $CH_2=CHOR_{48}$  dans laquelle  $R_{48}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;  
 - l'acrylonitrile,  
 - la caprolactone,  
 - le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,  
 35 - les monomères siliconés insaturés, tels que le méthacryloxypropyl-tris(triméthylsiloxy)silane et les méthacrylamides siliconés,  
 - les monomères vinyliques hydrophobes de formule (VII) suivante :



45

dans laquelle :

50 -  $R_{49}$  est choisi parmi H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  ou  $-C_3H_7$  ;  
 -  $X_6$  est choisi parmi :  
 - les oxydes d'alkyle de type  $-OR_{50}$  où  $R_{50}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone. Comme monomères vinyliques hydrophobes de formule (VII) comportant des groupes esters, on peut citer par exemple le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (meth)acrylate de n-butyle, le (meth)acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyclohexyle et l'acrylate d'isobornyle et l'acrylate d'éthyle 2-hexyle ;  
 - les groupements  $-NH_2$ ,  $-NHR_{51}$  et  $-NR_{51}R_{52}$  dans lesquels  $R_{51}$  et  $R_{52}$  sont indépendamment l'un de

EP 1 281 395 A1

l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $R_{51} + R_{52}$  ne dépasse pas 6 ;

5 - les substituants  $R_{49}$  et  $X_6$  étant tels que le monomère de formule (VII) soit hydrophobe ;  
- et les mélanges de ces monomères (lg).

10 [0049] Les copolymères diblocs neutres A'-B ont une masse molaire allant de 1 000 g/mole et 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 g/mole à 300 000 g/mole. Le bloc hydrosoluble neutre A' a une masse molaire allant de 500 g/mole à 250 000 g/mole, de préférence de 1 000 g/mole à 150 000 g/mole. Le bloc hydrophobe B a une masse molaire allant de 500 g/mole à 250 000 g/mole, de préférence de 1 000 g/mole à 150 000 g/mole.

15 [0050] La quantité du bloc hydrophile neutre A' dans le copolymère diblocs A'-B est supérieure à 50 % du poids total du polymère diblocs, et de préférence supérieure à 60 % du poids total du polymère diblocs.

[0051] Les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention peuvent présenter un pH variant dans une 20 large gamme, et pouvant aller par exemple de 2 à 10, de préférence de 3 à 8 et mieux de 4 à 7.

[0052] La phase aqueuse des compositions selon l'invention comprend au moins de l'eau. Les compositions de l'invention peuvent contenir en plus de l'eau, au moins une phase huileuse et/ou un ou plusieurs solvants organiques, hydrophiles, lipophiles et/ou amphiphiles, physiologiquement acceptables, c'est-à-dire bien tolérés et donnant un toucher cosmétiquement acceptable.

25 [0053] Les solvants organiques peuvent représenter de 5 à 50 % du poids total de la composition. Les solvants organiques peuvent être choisis dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles, ou leurs mélanges. La quantité d'eau va de préférence de 10 à 99,99 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 [0054] Parmi les solvants organiques, on peut citer par exemple les mono-alcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 8 atomes de carbone, comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'isobutanol ; les polyols tels que le propylène glycol, l'isoprène glycol, le butylène glycol, le glycérol, le sorbitol ; les mono- ou di-alkyle isosorbide dont les groupements alkyle ont de 1 à 5 atomes de carbone comme le diméthyl isosorbide ; les polyéthylène glycols notamment ceux ayant de 6 à 80 oxydes d'éthylène ; les éthers d'éthylène glycol comme le diéthylène glycol monométhyl ou mono-éthyl éther ; les éthers de propylène glycol comme le dipropylène glycol méthyl éther ; les esters et éthers de polyol, tels que les esters de polypropylène glycol (PPG) et plus spécialement les esters de polypropylène glycol (PPG) et d'acide gras, les éthers de PPG et d'alcool gras comme le PPG-23 oléyl éther et le PPG-36 oléate ; les esters d'acide gras et d'alkyle, tels que l'adipate de diisopropyle, l'adipate de diocyle, les benzoates d'alkyle ; et leurs mélanges.

35 [0055] La composition de l'invention peut comprendre au moins une phase grasse dite aussi phase huileuse. La phase grasse ou phase huileuse peut représenter de 0 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition. Dans une émulsion, la phase huileuse représente de préférence de 0,1 à 50 % en poids et mieux de 0,5 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

40 [0056] La phase grasse ou phase huileuse contient habituellement au moins une huile. Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène ;  
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité ;  
- les esters et les éthers de synthèse, notamment d'acides gras, comme les huiles de formules  $R^aCOOR^b$  et  $R^aOR^b$  dans laquelle  $R^a$  représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et  $R^b$  représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isonylyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octylododécyle, le diisostéaryl-malate, le citrate de triisocétyle, les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les esters de polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le disisononanoate de diéthyléneglycol ; et les esters du pentaérythritol comme le téraisostéarate de pentaérythrityle ;  
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de parfémam ;

- les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétyle, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétystéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldecanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique ;
- les alcools gras alcoxylés et notamment éthoxylés tels que l'oleth-12, le ceteareth-12 et le ceteareth-20 ;
- les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912. Comme huiles fluorées, on peut citer aussi le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTEC PC1®" et "FLUTEC PC3®" par la Société BNFL Fluorochemicals; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050®" et "PF 5060®" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluoroctyle vendu sous la dénomination "FORALKYL®" par la Société Atochem ; le nonafluorométhoxybutane vendu sous la dénomination "MSX 4518®" par la Société 3M et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la Société 3M ;
- les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alkoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphenyl-diméthicones, les diphenylméthyldiphenyl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthyl-siloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ;
- leurs mélanges.

[0057] On entend par « huile hydrocarbonée » dans la liste des huiles citées ci-dessus, toute huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement des groupements ester, éther, fluoré, acide carboxylique et/ou alcool.

[0058] Les autres corps gras pouvant être présents dans la phase huileuse sont par exemple les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ; les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ; les gommes telles que les gommes de silicone (diméthiconol) ; les résines de silicone telles que la trifluorométhyl-C1-4-alkyldiméthicone et la trifluoropropyldiméthicone ; et les élastomères de silicone comme les produits commercialisés sous les dénominations « KSG » par la société Shin-Etsu, sous les dénominations « Trefil », « BY29 » ou « EPSX » par la société Dow Corning ou sous les dénominations « Gransil » par la société Grant Industries.

[0059] Ces corps gras peuvent être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés, par exemple de consistance ou de texture, souhaitées.

[0060] La composition de l'invention peut comprendre une phase aqueuse seule, ou une phase aqueuse et une phase grasse (émulsion E/H ou H/E) ou plusieurs phases aqueuses et une phase grasse (émulsion E/H/E) ou une phase aqueuse et plusieurs phases grasses (H/E/H). Elle peut ainsi constituer une solution, un gel, une émulsion (simple ou multiple).

[0061] Quand la composition est une émulsion, elle peut ne pas contenir de tensioactif émulsionnant mais elle peut aussi contenir au moins un tensioactif émulsionnant. Les tensioactif émulsionnents sont choisis de manière appropriée suivant l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E).

[0062] Pour les émulsions H/E, on peut utiliser par exemple comme tensioactif émulsionnant, un tensioactif émulsionnant non ionique, comme les esters et éthers d'oses tels que le stéarate de sucre, le cocoate de sucre, et le mélange de stéarate de sorbitan et de cocoate de sucre commercialisé par la société ICI sous la dénomination d'Arlatone 2121®; les esters de polyol, notamment de glycérine ou de sorbitol, tels que le stéarate de glycérine, le stéarate de polyglycéryl-2, le stéarate de sorbitan ; les éthers de glycérine ; les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés tels que l'éther oxyéthyléné, oxypropyléné de l'alcool laurique à 25 groupes oxyéthylénés et 25 groupes oxypropylénés (nom CTFA « PPG-25 lauréth-25 ») et l'éther oxyéthyléné du mélange d'alcools gras en C12-C15 comportant 7 groupes oxyéthylénés (nom CTFA « C12-C15 Pareth-7 ») ; les polymères d'éthylène glycol, tels que le PEG-100, et leurs mélanges.

[0063] Pour les émulsions E/H, on peut citer par exemple comme tensioactif émulsionnant, les esters gras de polyol, notamment de glycérine ou de sorbitol, et notamment les esters isostéariques, oléiques et ricinoléiques de polyol, tels que le mélange de petrolatum, d'oléate de polyglycéryl-3, d'isostéarate de glycérine, l'huile de ricin hydrogénée et d'ozokérite, vendu sous la dénomination PROTEGIN W® par la société Goldschmidt, l'isostéarate de sorbitan, le diisostéarate de polyglycéryle, le sesqui-isostéarate de polyglycéryl-2 ; les esters et éthers d'oses tels que le « Methyl glucose dioleate » ; les esters gras tels que le lanolate de magnésium ; les diméthicone copolyols et alkyl-diméthicone

copolyols tels que le Laurylmethicone copolyol vendu sous la dénomination DOW CORNING 5200 FORMULATION AID par la société Dow Corning et le Cetyl diméthicone copolyol vendu sous la dénomination ABIL EM 90® par la société Goldschmidt, et leurs mélanges.

[0064] Les tensioactifs émulsionnants peuvent être introduits tels quels ou sous forme de mélange avec d'autres tensioactifs émulsionnants et/ou avec d'autres composés tels que des alcools gras ou des huiles.

[0065] On peut aussi utiliser comme émulsionnants, des polymères amphiphiles tels que les copolymères acryliques modifiés comme par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Pemulen par la société Goodrich ; les copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique à chaîne hydrophobe, tels que décrits dans le document EP-A-1 069 142 incorporé ici pour référence ; les polyoléfines à terminaison succinique éventuellement estérifiée ou amidifiée, comme les composés décrits dans les documents US-A-4,234,435, US-A-4,708,753, US-A-5,129,972, US-A-4,931,110, GB-A-2,156,799 et US-A-4,919,179 incorporés ici pour référence. Comme polyoléfines à terminaison succinique, on peut citer notamment les polyisobutylènes à terminaison succinique modifiée, tels que les produits commercialisés sous les dénominations L2724 et L2721 par la société Lubrizol.

[0066] La quantité de tensioactif émulsionnant peut aller de 0 à 1 % dans les émulsions dites exemptes de tensioactif émulsionnant. Dans les autres émulsions, la quantité d'émulsionnant(s) (tensioactif émulsionnant et/ou polymère amphiphile) peut aller de 0,01 à 10 % du poids total de la composition, et de préférence de 0,1 à 5 % du poids total de la composition.

[0067] De façon connue, toutes les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, d'autres gélifiants et/ou épaississants classiques hydrophiles ou lipophiles ; des tensioactifs moussants ; des polymères ; des agents hydratants ; des émollients ; des actifs hydrophiles ou lipophiles ; des agents anti-radicaux libres ; des séquestrants ; des antioxydants ; des conservateurs ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; des parfums ; des pigments ; des charges ; des agents filmogènes ; des matières colorantes, et leurs mélanges. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés.

#### Gélifiants

[0068] Comme gélifiants, on peut citer par exemple les polymères hydrophiles tels que les polymères carboxyvinyliques comme les carbomers ; les polymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique solubles ou dispersibles en phase aqueuse comme le polymère commercialisé sous la dénomination « Hostacerin AMPS » par la société Clariant ; les polymères neutres synthétiques comme le polyvinylpyrrolidone (PVP), l'acétate de polyvinyle (PVA) ; les polysaccharides comme les gommes de guar, de xanthane et les dérivés de cellulose comme par exemple l'hydroxyéthylcellulose ; les dérivés siliconés hydrosolubles ou hydrodispersibles comme les silicones acryliques et les silicones cationiques. On peut aussi utiliser des gélifiants lipophiles, tels que les argiles modifiées ou les polysaccharides modifiés.

#### Actifs

[0069] Comme actifs utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple les agents hydratants et par exemple les hydrolysats de protéines et les polyols tels que la glycérine, les glycols comme les polyéthylène glycols, et les dérivés de sucre ; les extraits naturels ; les anti-inflammatoires ; les oligomères procyannidoliques ; les vitamines comme la vitamine A (rétinol), la vitamine C (acide ascorbique), la vitamine E (tocophérol), la vitamine B5 (panthénol), la vitamine B3 (niacinamide), les dérivés de ces vitamines (notamment esters) et leurs mélanges ; l'urée ; la caféine ; les dépigmentants tels que l'acide kojique, l'hydroquinone et l'acide cafétique ; l'acide salicylique et ses dérivés ; les alpha-hydroxyacides tels que l'acide lactique et l'acide glycolique et leurs dérivés ; les rétinoïdes tels que les caroténoïdes et les dérivés de vitamine A ; les filtres solaires ; l'hydrocortisone ; la mélatonine ; les extraits d'algues, de champignons, de végétaux, de levures, de bactéries ; les enzymes ; la DHEA et ses dérivés et métabolites ; les actifs anti-bactériens comme le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphenyl éther (ou triclosan), le 3,4,4'-trichlorocarbanilide (ou triclocarban) et les acides indiqués ci-dessus et notamment l'acide salicylique et ses dérivés ; les agents matifiants comme les fibres ; les agents tenseurs ; et leurs mélanges.

#### Tensioactifs moussants

[0070] Comme tensioactifs moussants, on peut citer les tensioactifs moussants non ioniques, anioniques, amphoteriques et zwitterioniques et leurs mélanges.

[0071] Les tensioactifs moussants non ioniques peuvent être choisis par exemple parmi les alkyl polyglucosides (APG), les esters de maltose, les alcools gras polyglycérolés, les dérivés de glucamine comme l'éthyl-2 hexyl oxy-carbonyl n-méthyl glucamine, et leurs mélanges. Comme alkylpolyglucosides, on peut citer plus particulièrement le decylglucoside (Alkyl-C9/C11-polyglucoside (1.4)) comme le produit commercialisé sous la dénomination MYDOL 10

## EP 1 281 395 A1

5 <sup>®</sup> par la société Kao Chemicals, le produit commercialisé sous la dénomination PLANTAREN 2000 UP <sup>®</sup> par la société Henkel, et le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX NS 10 <sup>®</sup> par la société Seppic ; le caprylyl/capryl glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX CG 110 <sup>®</sup> par la Société Seppic ; le lauryl-glucoside comme les produits commercialisés sous les dénominations PLANTAREN 1200 N <sup>®</sup> et PLANTACARE 1200 <sup>®</sup> par la société Henkel ; et le coco-glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination PLANTACARE 818/UP <sup>®</sup> par la société Henkel.

10 [0072] Les tensioactifs anioniques peuvent être choisis notamment parmi les carboxylates ; les dérivés des aminoacides tels que les sarcosinates et notamment les acylsarcosinates comme le lauroyl sarcosinate de sodium, le myristoyl sarcosinate de sodium ; les alkyl sulfates ; les alkyl éther sulfates comme le lauryl éther sulfate de sodium et le lauryl éther sulfate d'ammonium ; les sulfonates comme par exemple les alpha-oléfines sulfonates ; les iséthionates et acyliséthionates comme le cocoyliséthionate de sodium ; les taurates ; les sulfosuccinates ; les alkyl sulfoacétates ; les phosphates et alkylphosphates comme le phosphate de lauryle ; les polypeptides ; les dérivés anioniques d'alkyl polyglucoside ; les savons d'acides gras comme les sels de potassium ou de sodium des acides laurique, myristique, palmitique, stéarique (laurate, myristate, palmitate et stéarate de potassium ou de sodium) ; et leurs mélanges.

15 [0073] Les tensioactifs amphotères et zwitterioniques peuvent être choisis par exemple parmi les bétaines comme la cocobétaïne, la laurylbétaïne, la laurylbétaïne oxyéthylénée, la stéarylbetaïne oxyéthylénée ; les N-alkylamidobétaïnes comme la cocamidopropyl bétaine ; les dérivés de la glycine comme le N-cocoylglycinate de sodium ou de potassium ; les sultaïnes comme le cocoyl-amidopropylhydroxysulfobétaïne ; les alkyl polyaminocarboxylates ; les alkylamphoacétates comme le N-cocoyl-N-carboxyméthoxyéthyl-N-carboxyméthyl-éthylénediamine N-di-sodique et le N-cocoyl-N-hydroxyéthyl-N-carboxyméthyl-éthylénediamine N-sodique ; et leurs mélanges.

### Filtres solaires

25 [0074] Les filtres solaires peuvent être choisis parmi les filtres organiques, les filtres physiques et leurs mélanges.

20 [0075] Comme exemples de filtres organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer par exemple, désignés ci-dessus sous leur nom CTFA :

#### Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

30 [0076]

- PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- 35 - Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,
- Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

#### Dérivés salicyliques :

40 [0077]

- Homosalate vendu sous le nom « EUSOLEX HMS » par RONA/EM INDUSTRIES,
- Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER,
- 45 - Dipropyléneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
- TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et REIMER,

#### Dérivés du dibenzoylméthane :

50 [0078]

- Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Dibenzoylmethane,

55

Dérivés cinnamiques :

[0079]

5 - Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSON MCX » par HOFFMANN LA ROCHE,  
- Isopropyl Methoxy cinnamate,  
- Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et REIMER,  
10 - Cinoxate,  
- DEA Methoxycinnamate,  
- Diisopropyl Methylcinnamate,  
- Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

15 Dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate :

[0080]

20 - Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,  
- Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

Dérivés de la benzophénone :

[0081]

25 - Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,  
- Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF  
- Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,  
- Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,  
30 - Benzophenone-5  
- Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « HELISORB 11 » par NORQUAY  
- Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « SPECTRA-SORB UV-24 » PAR AMERICAN CYANAMID  
- Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,  
- Benzophenone-12

35

Dérivés du benzylidène camphre :

[0082]

40 - 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,  
- 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK,  
- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,  
- Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,  
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,  
45 - Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MESORYL SW » par CHIMEX,

Dérivés du phenyl benzimidazole :

[0083]

50 - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,  
- Benzimidazilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN AP » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés de la triazine :

[0084]

55 - Anisotriazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA GEIGY,

EP 1 281 395 A1

- Ethylhexyl triazole vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL T150 » par BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazole vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V,

5 Dérivés du phenyl benzotriazole :

[0085]

- Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « SILATRIZOLE » par RHODIA CHIMIE,

10 Dérivés anthraniliques :

[0086]

- Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés d'imidazolines :

[0087]

- Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmalonate :

25 [0088]

- Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE
- et leurs mélanges.

[0089] Les filtres UV organiques plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants

- Ethylhexyl Salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- Octocrylene,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,,

40  
- Benzophenone-3,

- Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,

45  
- 4-Methylbenzylidene camphor,

- Benzimidazilate,
- Anisotriazine,
- Ethylhexyl triazole,
- Diethylhexyl Butamido Triazole,
- Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,

50  
- Drometrizole Trisiloxane,

- et leurs mélanges.

[0090] Comme filtres solaires physiques, on peut citer par exemple les oxydes de titane ou de zinc, sous forme de micro- ou nanoparticules (nanopigments) éventuellement enrobées, et leurs mélanges. On peut citer par exemple le nanotitane hydrophile commercialisé sous la dénomination MIRASUN TIW60 par la société Rhodia, et le nanotitane lipophile commercialisé sous la dénomination MT100T par la société TAYCA.

Pigments

[0091] Les pigments sont notamment utilisés dans les compositions de maquillage. Comme pigments, on peut citer les pigments minéraux et notamment les oxydes métalliques tels que les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, les nacres telles que le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré ; et les pigments organiques tels que le noir de carbone et les laques qui sont des sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium, de colorants acides tels que les colorants halogéno-acides, azoïques ou anthraquinoniques.

[0092] Ces pigments peuvent être traités de manière à rendre leur surface hydrophobe; ce traitement peut être effectué selon les méthodes connues de l'homme du métier ; les pigments peuvent notamment être enrobés par des composés siliconés tels que des PDMS et/ou par des polymères.

Charges

[0093] Comme charges, on peut citer par exemple, outre les pigments, la poudre de silice ; le talc ; les particules de polyamide et notamment celles vendues sous la dénomination ORGASOL par la société Atochem ; les poudres de polyéthylène ; les microsphères à base de copolymères acryliques, telles que celles en copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/ methacrylate de lauryle vendues par la société Dow Corning sous la dénomination de POLYTRAP ; les poudres expansées telles que les microsphères creuses et notamment, les microsphères commercialisées sous la dénomination EXPANCEL par la société Kemanord Plast ou sous la dénomination MICROPEARL F 80 ED par la société Matsumoto ; les poudres de matériaux organiques naturels tels que les amidons de maïs, de blé ou de riz, réticulés ou non, telles que les poudres d'amidon réticulé par l'anhydride octénylsuccinique, commercialisées sous la dénomination DRY-FLO par la société National Starch ; les microbilles de silicium telles que celles commercialisées sous la dénomination TOSPEARL par la société Toshiba Silicone ; et leurs mélanges.

[0094] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels adjuvants ajoutés à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

[0095] Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gels, de lotions, de laits, de crèmes plus ou moins onctueuses, de pâtes. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles. Le polymère bloc utilisé étant hydrosoluble, il est généralement introduit dans une phase aqueuse.

[0096] Les compositions de l'invention peuvent être utilisées comme produit de soin, de traitement, de protection, de nettoyage, de démaquillage, et/ou de maquillage des matières kératiniques (peau, cheveux, cuir chevelu, cils, sourcils, ongles ou muqueuses) tels que des crèmes de protection, de traitement ou de soin pour le visage, pour les mains ou pour le corps, des laits corporels de protection ou de soin, des gels ou mousse pour le soin de la peau et/ou des muqueuses (lèvres).

[0097] Les compositions de l'invention peuvent contenir des filtres solaires et être ainsi également utilisées comme produit de protection solaire.

[0098] Les compositions peuvent être utilisées comme produits pour le maquillage, notamment le maquillage de la peau, des sourcils, des cils et des lèvres, tels que des crèmes pour le visage, des fonds de teint, des mascaras, des rouges à lèvres. De tels produits contiennent généralement des pigments.

[0099] Les compositions selon l'invention peuvent être également utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés pour le nettoyage de la peau du visage et/ou du corps et/ou pour le nettoyage des cheveux, par exemple comme produits capillaires y compris pour le soin et le conditionnement des cheveux.

[0100] L'invention a pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, comme produit capillaire rincé ou non-rincé.

[0101] L'invention a pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, comme produit de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau et/ou des yeux.

[0102] L'invention a aussi pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, comme produit de soin pour la peau, les cheveux, le cuir chevelu, les cils, les sourcils, les ongles ou les muqueuses.

[0103] L'invention a aussi pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, comme produit de maquillage.

[0104] L'invention a aussi pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, comme produit de protection solaire (protection contre le soleil et/ou les U.V. des appareils à bronzer).

[0105] Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique (non-thérapeutique) d'une matière kératinique telle que la peau, le cuir chevelu, les cheveux, les cils, les sourcils, les ongles ou les muqueuses, caractérisé en ce qu'on applique sur la matière kératinique, une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

**Exemples**

**[0106]** Le pouvoir gélifiant des polymères a été mis en évidence par rhéologie à l'aide d'un rhéomètre de type RS150 (Haake) fonctionnant à contrainte imposée, et équipé d'une géométrie cône/plan 35mm/2°. Un système de régulation en température à effet Peltier permet d'assurer une mise en température de l'échantillon à 20°C pendant les mesures. Les caractérisations rhéologiques ont été réalisées en modes écoulement et dynamique.

*Mesures en écoulement :*

**10** **[0107]** Les mesures sont effectuées en imposant une rampe ascendante et une rampe descendante en contrainte à l'équilibre de 0 Pa jusqu'à une contrainte correspondant à une vitesse de cisaillement de 500 s<sup>-1</sup>. Ces mesures permettent d'évaluer la viscosité des systèmes étudiés pour des vitesses de cisaillement égales à 0,001 s<sup>-1</sup>, 0,01 s<sup>-1</sup> et 100 s<sup>-1</sup>.

**15** **Mesures en dynamique :**

**[0108]** Les limites des domaines viscoélastiques linéaires ont été déterminées à 10<sup>-2</sup> et 1 Hz en soumettant l'échantillon à une série de contraintes sinusoïdales de fréquence fixe et d'amplitudes croissantes réparties de façon logarithmique entre deux bornes à raison de 5 points par décade. Le comportement viscoélastique linéaire est ensuite caractérisé en soumettant l'échantillon à une série de 20 contraintes sinusoïdales de fréquences logarithmiquement réparties entre 10 et 10<sup>-2</sup> Hz et d'amplitudes telles que l'amplitude de déformation soit constante et située dans le domaine linéaire précédemment déterminé. Ces mesures permettent d'évaluer le module complexe G\* à 1 Hz et l'angle de perte δ à 1 Hz, dans le domaine de viscoélasticité linéaire. G\* et δ sont les paramètres viscoélastiques utilisés pour mesurer les propriétés physiques des fluides viscoélastique, comme expliqué dans « An introduction to rheology » de H.A BARNES, J.F HUTTON, K. WALTERS, pages 46 à 54 (Ed. Elsevier 1989). Le module G\* est égale à la racine carré de la somme des carrés du module élastique G' (module de conservation ou « storage modulus ») et du module de perte G" (module de perte ou « loss modulus »). La tangente de l'angle de perte δ est égale au rapport G"/G'.

**[0109]** Dans les exemples suivants, le polymère tribloc utilisé a été préparé par polymérisation anionique.

**30** **Exemple 1**

**[0110]** Solution aqueuse contenant 0,6% (en poids) d'un polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole). Dans ce polymère bloc, la quantité de bloc polymérique A représente 85,63 % du poids total du polymère triblocs.

**35** **[0111]** Cette solution est préparée par simple dissolution de la quantité adéquate de polymère sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C. La préparation de cette solution ne nécessite pas de procédé de dispersion spécifique. Cette solution est transparente et gélifiée.

*Mesures rhéologiques en écoulement :*

**40** **[0112]**

$$\begin{aligned} \text{Viscosité (0,001 s}^{-1}\text{)} &= 2000 \text{ Pa.s} \\ \text{Viscosité (100 s}^{-1}\text{)} &= 0,3 \text{ Pa.s} \end{aligned}$$

**45**

*Mesures rhéologiques en dynamique :*

**[0113]**

**50**  $G^*(1 \text{ Hz}) = 45 \text{ Pa}$   
 $\delta (1 \text{ Hz}) = 8^\circ$

**[0114]** Le polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) présente un pouvoir gélifiant de l'eau à une faible concentration massique (0,6%). Cette solution présente un caractère rhéofluidifiant et un comportement élastique marqués. Le pouvoir gélifiant de ce polymère est reproductible entre différents lots.

**Exemple 2**

5 [0115] Solution aqueuse contenant 3% (en poids) d'un polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole). Dans ce polymère bloc, la quantité de bloc polymérique A représente 85,63 % du poids total du polymère triblocs.

[0116] Cette solution est préparée par simple dissolution de la quantité adéquate de polymère sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C. La préparation de cette solution ne nécessite pas de procédé de dispersion spécifique. Cette solution est transparente et gélifiée.

10 *Mesures rhéologiques en écoulement :*

[0117]

Viscosité (0,001 s<sup>-1</sup>) = 20 000 Pa.s

15 Viscosité (100 s<sup>-1</sup>) = 8 Pa.s

*Mesures rhéologiques en dynamique :*

[0118]

20 G\*(1 Hz) = 1200 Pa

δ (1 Hz) = 4°

25 [0119] Le polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) — Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) présente à une concentration massique égale à 3% un pouvoir gélifiant plus important qu'à une concentration de 0,6%. Son comportement élastique est également plus marqué. Le pouvoir gélifiant de ce polymère est reproductible entre différents lots.

30 **Exemple 3**

[0120] Solution aqueuse contenant 2% (en poids) d'un polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole). Dans ce polymère triblocs, la quantité de bloc A (Bloc Polyacrylate de sodium hydrosoluble) représente 85,63 % du poids total du polymère triblocs.

35 [0121] Cette solution est préparée par simple dissolution de la quantité adéquate de polymère sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C pendant 7 heures. Cette solution est gélifiée et transparente.

*Mesures rhéologiques en dynamique :*

40 [0122] Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre Rheometrics RFS III muni d'une géométrie cône plan 25 mm/0,04 rad, dans les conditions de mesures suivantes :

- Déformation = 0,15% afin de se situer dans le domaine de viscoélasticité linéaire,
- Fréquences comprises entre 0,01 rad/s et 100 rad/s,

45 [0123] Les valeurs des modules élastique G' et visqueux G" mesurées pour une fréquence égale à 1 rad/s sont les suivantes :

G' (1 rad/s) = 350 Pa

G" (1 rad/s) = 50 Pa

50 [0124] Ces résultats montrent que ce polymère triblocs présente à une concentration de 2% (en poids) dans l'eau de bonnes propriétés de gélification.

**Exemple 4**

55 [0125] On prépare une solution aqueuse d'un mélange de polymères triblocs et diblocs : Cette solution aqueuse contient 0,6 % en poids d'un polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) et 0,6 % en poids d'un polymère diblocs Polystyrène (3600 g/mole) - Poly-oxyde d'éthylène

(7000 g/mole).

[0126] Cette solution est préparée par dissolution de la quantité adéquate de polymères sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C. La solution obtenue est transparente et gélifiée.

5 *Mesures rhéologiques en écoulement :*

[0127]

Viscosité (0,01 s<sup>-1</sup>) = 3000 Pa.s

10 Viscosité (100 s<sup>-1</sup>) = 1 Pa.s

*Mesures rhéologiques en dynamique :*

[0128]

15 G\*(1 Hz) = 220 Pa

δ (1 Hz) = 7°.

Test comparatif

20 [0129] On compare le pouvoir gélifiant obtenu avec le mélange de polymères triblocs et diblocs de l'exemple 3 avec celui obtenu avec le polymère triblocs (exemple 1) et celui obtenu avec le polymère diblocs seul. Pour évaluer le pouvoir gélifiant du polymère diblocs, on prépare une solution aqueuse contenant 0,6 % en poids du polymère diblocs Polystyrène (3600 g/mole) - Polyoxyde d'éthylène (7000 g/mole).

25 [0130] Cette solution est préparée par dissolution de la quantité adéquate de polymère sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C. La solution obtenue est transparente et fluide.

*Mesures rhéologiques en écoulement :*

30 [0131]

Viscosité (0,01 s<sup>-1</sup>) = 0,012 Pa.s

Viscosité (100 s<sup>-1</sup>) = 0,009 Pa.s

35 [0132] Le polymère diblocs Polystyrène (3600 g/mole) - Poly oxyde d'éthylène (7000 g/mole) est soluble dans l'eau à une concentration de 0,6 % en poids, mais il ne présente pas de pouvoir gélifiant de l'eau dans ces conditions de concentrations.

[0133] En revanche, comme le montrent les mesures rhéologiques de l'exemple 3, l'association du polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) et du polymère diblocs Polystyrène (3600 g/mole) - Polyoxyde d'éthylène (7000 g/mole) permet d'obtenir une solution aqueuse gélifiée à de faibles concentrations massiques (0,6 % de chaque polymère).

40 [0134] On observe une synergie puisque les propriétés de gélification observées pour l'association sont très supérieures à celles des solutions à 0,6 % de chacun des polymères diblocs et triblocs considérés séparément (voir exemple 1 et résultat ci-dessus). Ces résultats mettent en évidence un effet de synergie de gélification pour le mélange des polymères triblocs ionique B-A-B et diblocs neutre A'-B.

**Exemple 5 : influence des tensioactifs sur le pouvoir gélifiant**

45 [0135] Cet exemple met en évidence le maintien du pouvoir gélifiant des polymères utilisés selon l'invention, en présence de tensioactifs.

[0136] On prépare par simple dissolution de la quantité adéquate de polymère sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C, une solution aqueuse contenant 1,2% (en poids) d'un polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole). Cette solution est transparente et gélifiée.

55

EP 1 281 395 A1

Sans tensioactif :

*Mesures rhéologiques en écoulement :*

5 [0137]

Viscosité (0,01 s<sup>-1</sup>) = 500 Pa.s  
Viscosité (100 s<sup>-1</sup>) = 1 Pa.s

10 Avec 0,24 % de tensioactif non ionique (PEG-100 stéarate) :

[0138]

Viscosité (0,01 s<sup>-1</sup>) = 500 Pa.s  
15 Viscosité (100 s<sup>-1</sup>) = 1 Pa.s

Avec 1,2 % de tensioactif non ionique (PEG-100 stéarate) :

20 [0139]

Viscosité (0,01 s<sup>-1</sup>) = 40 Pa.s  
Viscosité (100 s<sup>-1</sup>) = 0,4 Pa.s

25 [0140] Même si le pouvoir gélifiant a un peu diminué avec ce taux de tensioactif, il existe toujours.

Exemples de composition

30 [0141] Les exemples ci-après d'émulsions selon l'invention sont donnés à titre d'illustration et sans caractère limitatif. Les quantités y sont données en % en poids, sauf mention contraire.

Exemple 6 : Sérum anti-âge

[0142]

35	Polymère triblocs		
	Polystyrène (2500 g/mole) — Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole)	0,6 %	
	Conservateur	0,2 %	
	Acide ascorbique	10 %	
40	Dipropylène glycol	5 %	
	Eau déminéralisée	84,2 %	

45 [0143] Le serum est préparée par dissolution du polymère triblocs dans de l'eau déminéralisée contenant le conservateur, l'acide ascorbique et le dipropylène glycol, sous agitation pendant 2 heures.

[0144] Le polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) permet à lui seul d'épaissir la phase aqueuse. La formule obtenue est une serum anti-âge ayant une belle texture.

Exemple 7 : Lait pour le corps (Emulsion H/E sans tensioactif émulsionnant)

50

[0145]

55	Phase aqueuse :		
	Polymère triblocs		
	Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole)	0,52 %	
	Conservateur	0,2 %	
	Eau déminéralisée	84,28 %	

5

Phase huileuse :	
Huile de Parléam	9 %
Cyclohexadiméthylsiloxane	6 %

[0146] Mode opératoire : La phase aqueuse est préparée par dissolution du polymère dans de l'eau déminéralisée contenant le conservateur, sous agitation pendant 2 heures. La phase huileuse est alors introduite lentement dans la phase aqueuse sous agitation.

[0147] Le polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) permet à lui seul de gélifier la phase aqueuse et d'émulsionner la totalité de la phase huileuse. On obtient une belle émulsion gélifiée pouvant être utilisée comme lait pour le corps.

Exemple 8 : Crème hydratante (Emulsion H/E sans tensioactif émulsionnant)

15

[0148]

Phase aqueuse :	
Polymère triblocs	
Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole)	2,6 %
Conservateur	0,2 %
Eau déminéralisée	82,2 %

25

Phase huileuse	
Huile de Parléam	9 %
Cyclohexadiméthylsiloxane	6 %

30

[0149] Mode opératoire : La phase aqueuse est préparée par dissolution du polymère dans de l'eau déminéralisée contenant le conservateur, sous agitation pendant 2 heures. La phase huileuse est alors introduite lentement dans la phase aqueuse sous agitation.

[0150] Le polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) — Polystyrène (2500 g/mole) permet à lui seul de gélifier la phase aqueuse et d'émulsionner la totalité de la phase huileuse. On obtient une belle émulsion gélifiée pouvant être utilisée comme crème hydratante.

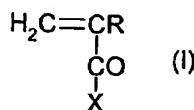
**Revendications**

40

1. Composition cosmétique et/ou dermatologique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le bloc hydrosoluble ionique A est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles (la), ou de leurs sels, les monomères (la) étant choisis parmi :
  - l'acide (méth)acrylique,
  - l'acide styrène sulfonique,
  - l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
  - l'acide vinyl phosphonique,
  - l'acide maléique,
  - l'acide itaconique,
  - l'acide crotonique,
  - le chlorure de diméthylallyl ammonium,
  - le chlorure de méthylvinylimidazolium,
  - les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthyléniques,

EP 1 281 395 A1

- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (I) suivante :



10 dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ;
- X est choisi parmi :

15 - les oxydes d'alkyle de type —OR<sub>1</sub> où R<sub>1</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupement carboxylate, sulfonique, sulfate, phosphate et/ou ammonium quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>), les radicaux R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> + R<sub>4</sub> ne dépasse pas 6 ; le radical R<sub>1</sub> étant éventuellement substitué par un atome d'halogène ;

20 - un groupement hydroxy ; acide carboxylique ; éther ; amine primaire ; amine secondaire (-NHR<sub>5</sub>) ; amine tertiaire (-NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>), les radicaux R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>1</sub> + R<sub>5</sub> + R<sub>6</sub> ne dépasse pas 6 ;

25 - les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>7</sub> et —NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub> dans lesquels R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>7</sub> + R<sub>8</sub> ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R<sub>7</sub> et/ou R<sub>8</sub> étant substitués par au moins un groupement carboxylate, sulfonique, sulfate, phosphate et/ou amine quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>), les radicaux R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>7</sub> + R<sub>8</sub> + R<sub>9</sub> + R<sub>10</sub> + R<sub>11</sub> ne dépasse pas 6 ; les radicaux R<sub>7</sub> et/ou R<sub>8</sub> étant éventuellement substitués par un atome d'halogène ; ou un groupement hydroxy ; éther ; acide carboxylique ; amine primaire ; amine secondaire (-NHR<sub>5</sub>) ; ou amine tertiaire (-NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>) où R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> ont les significations indiquées ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>7</sub> + R<sub>8</sub> + R<sub>5</sub> + R<sub>6</sub> ne dépasse pas 6 ;

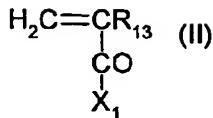
30 - les substituants R et X étant tels que le monomère de formule (I) soit hydrosoluble ;

35 - les mélanges de ces monomères.

40 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le bloc hydrosoluble ionique A est obtenu en outre à partir d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les monomères hydrophobes (Ib), les monomères hydrosolubles neutres (Ic), et leurs mélanges.

45 4. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère hydrophobe (Ib) est choisi parmi :

50 - le styrène et ses dérivés,  
- l'acéate de vinyle,  
- les vinyléthers de formule CH<sub>2</sub>=CHOR<sub>12</sub> dans laquelle R<sub>12</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;  
- l'acrylonitrile ;  
- la caprolactone ;  
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène ;  
- les monomères siliconés insaturés ;  
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (II) suivante :

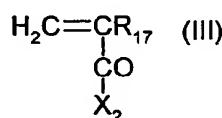


dans laquelle :

10 -  $\text{R}_{13}$  est choisi parmi H, - $\text{CH}_3$ , - $\text{C}_2\text{H}_5$  ou - $\text{C}_3\text{H}_7$  ;  
 -  $\text{X}_1$  est choisi parmi :  
 - les oxydes d'alkyle de type — $\text{OR}_{14}$  où  $\text{R}_{14}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;  
 15 - les groupements - $\text{NH}_2$ , - $\text{NHR}_{15}$  et — $\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$  dans lesquels  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}_{15} + \text{R}_{16}$  ne dépasse pas 6 ;  
 20 - les substituants  $\text{R}_{13}$  et  $\text{X}_1$  étant tels que le monomère de formule (II) soit hydrophobe ;  
 - les mélanges de ces monomères.

25 5. Composition selon la revendication 3 ou 4 caractérisée en ce que le monomère hydrosoluble neutre (Ic) est choisi parmi :

30 - le (méth)acrylamide,  
 - la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,  
 - la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,  
 - l'anhydride maléique,  
 - la vinylamine,  
 - les N-vinylactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone,  
 - l'alcool vinylique,  
 - les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (III) suivante :  
 35



40 dans laquelle :

45 -  $\text{R}_{17}$  est choisi parmi H, - $\text{CH}_3$ , - $\text{C}_2\text{H}_5$  ou - $\text{C}_3\text{H}_7$  ;  
 -  $\text{X}_2$  est choisi parmi :  
 - les oxydes d'alkyle de type — $\text{OR}_{18}$  où  $\text{R}_{18}$  est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène ; un groupement hydroxy ; acide carboxylique ; éther ; amine primaire ; amine secondaire (- $\text{NHR}_{19}$ ) ; ou amine tertiaire (- $\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$ ) ; les radicaux  $\text{R}_{19}$  et  $\text{R}_{20}$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $\text{R}_{18} + \text{R}_{19} + \text{R}_{20}$  ne dépasse pas 6 ;  
 50 - les groupements - $\text{NH}_2$ , - $\text{NHR}_{21}$  et — $\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$  dans lesquels  $\text{R}_{21}$  et  $\text{R}_{22}$  sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{R}_{21} + \text{R}_{22}$  ne dépasse pas 6, lesdits radicaux  $\text{R}_{21}$  et  $\text{R}_{22}$  étant éventuellement substitués par un atome d'halogène ; un groupement  
 55

EP 1 281 395 A1

5 acide carboxylique ; hydroxy ; éther ; amine primaire ; amine secondaire (-NHR<sub>23</sub>) ; ou amine tertiaire (-NR<sub>23</sub>R<sub>24</sub>), les radicaux R<sub>23</sub> et R<sub>24</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>21</sub> + R<sub>22</sub> + R<sub>23</sub> + R<sub>24</sub> ne dépasse pas 6 ;

- les substituants R<sub>17</sub> et X<sub>2</sub> étant tels que le monomère de formule (III) soit hydrosoluble ;
- les mélanges de ces monomères.

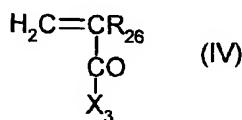
10 6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le bloc hydrosoluble ionique A est un polymère hydrosoluble ionique.

15 7. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le bloc hydrosoluble ionique A est la polyéthylène imine.

18 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le bloc hydrosoluble ionique A est totalement ou partiellement neutralisé par une base minérale ou organique.

20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le bloc hydrophobe B est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrophobes (Id), choisis parmi :

- le styrène et ses dérivés,
- l'acétate de vinyle,
- les vinyléthers de formule CH<sub>2</sub>=CHOR<sub>25</sub> dans laquelle R<sub>25</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 atomes de carbone,
- l'acrylonitrile,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- la caprolactone,
- les alcènes,
- les monomères siliconés insaturés,
- les dérivés siliconés,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (IV) suivante :



40 dans laquelle :

- R<sub>26</sub> est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ;
- X<sub>3</sub> est choisi parmi :

45 - les oxydes d'alkyle de type —OR<sub>27</sub> où R<sub>27</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 carbones, éventuellement substitué par un atome d'halogène ; un groupement carboxylate, sulfonique, sulfate, phosphate, hydroxy, acide carboxylique, éther, amine primaire, amine secondaire (-NHR<sub>28</sub>), tertiaire (-NR<sub>28</sub>R<sub>29</sub>) ou quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>28</sub>R<sub>29</sub>R<sub>30</sub>), les radicaux R<sub>28</sub>, R<sub>29</sub> et R<sub>30</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>27</sub> + R<sub>28</sub> + R<sub>29</sub> + R<sub>30</sub> ne dépasse pas 22 ; ou bien R<sub>27</sub> est un radical perfluoroalkyle, comportant de 1 à 18 atomes de carbone ;

55 - les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>31</sub> et —NR<sub>31</sub>R<sub>32</sub> dans lesquels les radicaux R<sub>31</sub> et R<sub>32</sub> sont, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>31</sub> + R<sub>32</sub> ne dépasse pas 22, lesdits radicaux R<sub>31</sub> et R<sub>32</sub> étant éventuellement substitués par un atome d'halogène ; un

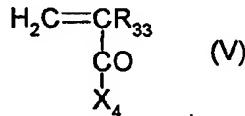
EP 1 281 395 A1

5 groupement hydroxy, éther, carboxylate, sulfonique, sulfate, phosphate, acide carboxylique, amine primaire, amine secondaire (-NHR<sub>28</sub>), tertiaire (-NR<sub>28</sub>R<sub>29</sub>) ou quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>28</sub>R<sub>29</sub>R<sub>30</sub>) où R<sub>28</sub>, R<sub>29</sub> et R<sub>30</sub> ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>31</sub> + R<sub>32</sub> + R<sub>28</sub> + R<sub>29</sub> + R<sub>30</sub> ne dépasse pas 22; ou bien R<sub>31</sub> et R<sub>32</sub> indépendamment l'un de l'autre sont un radical perfluoroalkyle comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone ;

- les substituants R<sub>26</sub> et X<sub>3</sub> étant tels que le monomère de formule (IV) soit hydrophobe ;
- 10 - et les mélanges de ces monomères.

15 10. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le bloc hydrophobe B est obtenu en outre à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles ioniques ou neutres (le) choisis parmi les monomères suivants, ou leurs sels :

- l'acide (méth)acrylique ;
- l'acide styrène sulfonique ;
- l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique ;
- l'acide vinyl phosphonique ;
- 20 - l'anhydride maléique ;
- l'acide maléique ;
- l'acide itaconique ;
- l'acide crotonique ;
- le chlorure de diméthyldiallyl ammonium ;
- 25 - le chlorure de méthylvinylimidazolium ;
- le (méth)acrylamide ;
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide ;
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide ;
- 30 - les N-vinyl lactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone ;
- l'alcool vinylique ;
- la 2-vinylpyridine et la 4-vinylpyridine ;
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (V) suivante :



40 dans laquelle :

- R<sub>33</sub> est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ;
- X<sub>4</sub> est choisi parmi :
- 45 - les oxydes d'alkyle de type -OR<sub>34</sub> où R<sub>34</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène ; un groupement carboxylate, acide carboxylique, sulfonique, sulfate, phosphate, hydroxy, éther, amine primaire, amine secondaire (-NHR<sub>35</sub>), amine tertiaire (-NR<sub>35</sub>R<sub>36</sub>), ammonium quaternaire (-N<sup>+</sup>R<sub>35</sub>R<sub>36</sub>R<sub>37</sub>), les radicaux R<sub>35</sub>, R<sub>36</sub> et R<sub>37</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>34</sub> + R<sub>35</sub> + R<sub>36</sub> + R<sub>37</sub> ne dépasse pas 6 ;
- 50 - les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>38</sub> et -NR<sub>38</sub>R<sub>39</sub> dans lesquels les radicaux R<sub>38</sub> et R<sub>39</sub> sont, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>38</sub> + R<sub>39</sub> ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R<sub>38</sub> et/ou R<sub>39</sub> étant éventuellement substitués par un atome d'halogène ; un groupement carboxylate ; acide carboxylique ; sulfonique ; sulfate ; phosphate ;

EP 1 281 395 A1

hydroxy ; éther ; amine primaire ; amine secondaire ( $-NHR_{35}$ ) ; tertiaire ( $-NR_{35}R_{36}$ ) ou ammonium quaternaire ( $-N^+R_{35}R_{36}R_{37}$ ) où  $R_{35}$ ,  $R_{36}$  et  $R_{37}$  ont la même signification qu'indiquée ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de  $R_{38} + R_{39} + R_{35} + R_{36} + R_{37}$  ne dépasse pas 6 ;

5        - les substituants  $R_{33}$  et  $X_4$  étant tels que le monomère de formule (V) soit hydrosoluble ;

10      - et les mélanges de ces monomères.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère triblocs a une masse molaire allant de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère triblocs a une masse molaire allant de 2 000 g/mole à 300 000 g/mole.

15      13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion du bloc hydrophile ionique A dans le copolymère est supérieure à 60 % en poids par rapport au poids total des blocs A et B.

20      14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 7 à 10 et 12 à 13, caractérisée en ce que le bloc polymérique ionique A est totalement hydrosoluble et le bloc polymérique B est totalement hydrophobe.

25      15. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère triblocs comporte, comme bloc A, du polyacrylate de sodium et, comme bloc B, du polystyrène.

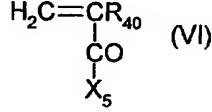
30      16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de polymère(s) va de 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

35      17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un polymère diblocs A'-B hydrosoluble ou hydrodispersible, dans lequel A' est un bloc polymérique hydrosoluble neutre et B un bloc polymérique hydrophobe conforme aux revendications 9 et 10.

40      18. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la quantité du polymère triblocs ionique B-A-B est supérieure à 10 % en poids par rapport à la quantité totale de polymères triblocs et diblocs.

45      19. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce que le bloc A' est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles choisis parmi les monomères (if) suivants :

- le (méth)acrylamide,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyl cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone,
- l'alcool vinylique,
- l'anhydride maléique,
- la vinylamine,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (VI) suivante :



55      dans laquelle :

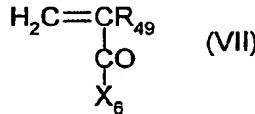
- $R_{40}$  est choisi parmi H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{C}_3\text{H}_7$  ;
- $X_5$  est choisi parmi :

EP 1 281 395 A1

- les oxydes d'alkyle de type —OR<sub>41</sub> où R<sub>41</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène ; un groupement acide carboxylique ; hydroxy ; éther ; amine primaire ; amine secondaire (-NHR<sub>42</sub>) ; ou amine tertiaire (-NR<sub>42</sub>R<sub>43</sub>), les radicaux R<sub>42</sub> et R<sub>43</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>41</sub> + R<sub>42</sub> + R<sub>43</sub> ne dépasse pas 6 ;
- les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>44</sub> et -NR<sub>44</sub>R<sub>45</sub> dans lesquels R<sub>44</sub> et R<sub>45</sub> sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>44</sub> + R<sub>45</sub> ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R<sub>44</sub> et R<sub>45</sub> étant éventuellement substitués par un atome d'halogène ; un groupement acide carboxylique ; hydroxy ; éther ; amine primaire ; amine secondaire (-NHR<sub>46</sub>) ; ou amine tertiaire (-NR<sub>46</sub>R<sub>47</sub>), les radicaux R<sub>46</sub> et R<sub>47</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R<sub>44</sub> + R<sub>45</sub> + R<sub>46</sub> et R<sub>47</sub> ne dépasse pas 6 ;
- les substituants R<sub>40</sub> et X<sub>5</sub> étant tels que le monomère de formule (VI) soit hydrosoluble ;
- et les mélanges de ces monomères.

20. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le bloc hydrosoluble neutre A' est obtenu en outre à partir d'un ou plusieurs monomères hydrophobes (Ig) choisi parmi les monomères suivants :

- le styrène et ses dérivés,
- l'acétate de vinyle,
- les vinyléthers de formule CH<sub>2</sub>=CHOR<sub>48</sub> dans laquelle R<sub>48</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- l'acrylonitrile,
- la caprolactone,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- les monomères siliconés insaturés,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (VII) suivante :



40 dans laquelle :

- R<sub>49</sub> est choisi parmi H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ;
- X<sub>6</sub> est choisi parmi :
- les oxydes d'alkyle de type —OR<sub>50</sub> où R<sub>50</sub> est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- les groupements -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>51</sub> et -NR<sub>51</sub>R<sub>52</sub> dans lesquels R<sub>51</sub> et R<sub>52</sub> sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>51</sub> + R<sub>52</sub> ne dépasse pas 6 ;
- les substituants R<sub>49</sub> et X<sub>6</sub> étant tels que le monomère de formule (VII) soit hydrophobe ;
- et leurs mélanges.

55. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisée en ce que le polymère diblocs neutre a une masse molaire allant de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisée en ce que la quantité du bloc hydrophile neutre A' dans le polymère diblocs A'-B est supérieure à 50 % du poids total du polymère dibloc.

5 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient un milieu physiologiquement acceptable.

10 24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un solvant organique choisi dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles ou leurs mélanges.

15 25. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les solvants organiques sont choisis dans le groupe constitué par les mono-alcools ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les polyols, les mono- et di-alkyl isosorbides, les polyéthylène glycols, les éthers d'éthylène glycol, les éthers de propylène glycol, les éthers de polyol, les esters de polyol, les esters d'acide gras et d'alkyle, et leurs mélanges.

20 26. Composition selon la revendication 24 ou 25, caractérisée en ce que le ou les solvants organiques représentent de 5 à 50 % du poids total de la composition.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une solution, un gel ou une émulsion.

25 28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase huileuse.

29. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la phase huileuse comprend au moins une huile.

30 30. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 et 28 à 29, caractérisée en ce qu'elle constitue une émulsion H/E, E/H, E/H/E, H/E/H.

35 31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un adjuvant choisi dans le groupe constitué par les gélifiants et/ou épaisseurs ; les polymères ; les tensioactifs moussants ; les agents hydratants ; les émollients ; les actifs hydrophiles ou lipophiles ; les agents anti-radicaux libres ; les séquestrants ; les antioxydants ; les conservateurs ; les agents alcanisants ou acidifiants ; les parfums ; les pigments ; les charges ; les agents filmogènes ; les matières colorantes ; et leurs mélanges.

32. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'actif est choisi parmi les hydrolysats de protéines ; les anti-inflammatoires ; les polyols ; les dérivés de sucre ; les extraits naturels ; les oligomères procyannidoliques ; les vitamines ; l'urée ; la caféine ; les dépigmentants ; l'acide salicylique et ses dérivés ; les alpha-hydroxyacides ; les rétinoïdes ; les filtres solaires ; l'hydrocortisone ; la mélatonine ; les extraits d'algues, de champignons, de végétaux, de levures, de bactéries ; les enzymes ; la DHEA et ses dérivés et métabolites ; les actifs anti-bactériens ; les agents matifiants ; les agents tenseurs ; et leurs mélanges.

40 33. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'actif est choisi parmi la vitamine A, la vitamine C, la vitamine E, la vitamine B5, la vitamine B3, leurs dérivés et leurs mélanges.

34. Composition selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que l'actif est choisi parmi le triclosan, le triclocarban, l'acide salicylique et ses dérivés, et leurs mélanges.

45 35. Composition selon l'une quelconque des revendications 32 à 34, caractérisée en ce que l'actif est un filtre solaire choisi parmi les filtres organiques, les filtres physiques et leurs mélanges.

36. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le filtre organique est choisi parmi les dérivés de l'acide para-aminobenzoïque ; les dérivés salicyliques ; les dérivés du dibenzoylméthane ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés du benzylidène camphre ; les dérivés du phénol benzimidazole ; les dérivés de la triazine ; les dérivés du phénol benzotriazole ; les dérivés anthraniliques ; les dérivés d'imidazolines ; les dérivés du benzalmalonate ; et leurs mélanges.

37. Composition selon la revendication 35, **caractérisée en ce que** le filtre physique est choisi parmi les oxydes de titane, les oxydes de zinc et leurs mélanges.

5 38. Composition selon la revendication 31, **caractérisée en ce que** le tensioactif moussant est choisi parmi les tensioactifs non ioniques, anioniques, amphotères et zwitterioniques, et leurs mélanges.

10 39. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le tensioactif moussant est choisi parmi les alkyl polyglucosides ; les esters de maltose ; les alcools gras polyglycérolés ; les dérivés de glucamine ; les carboxylates ; les dérivés des aminoacides ; les alkyl sulfates ; les alkyl éther sulfates ; les sulfonates ; les iséthionates et acyliséthionates ; les taurates ; les sulfosuccinates ; les alkyl sulfoacétates ; les phosphates et alkylphosphates ; les polypeptides ; les dérivés anioniques d'alkyl polyglucoside ; les savons d'acides gras ; les bétaines ; les N-alkylamidobétaïnes ; les dérivés de la glycine ; les sultaïnes ; les alkyl polyaminocarboxylates ; les alkylamphoacétates ; et leurs mélanges.

15 40. Composition cosmétique et/ou dermatologique sous forme d'émulsion huile-dans-eau comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, **caractérisée par le fait qu'elle** comprend de 0 à environ 1 % en poids de tensioactif émulsionnant, par rapport au poids total de la composition, et qu'elle est conforme à la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 et 28 à 39.

20 41. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** constitue un produit de soin, de traitement, de protection, de nettoyage, de démaquillage et /ou de maquillage des matières kératiniques.

25 42. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** la matière kératinique est la peau.

43. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, comme produit de soin pour la peau, les cheveux, le cuir chevelu, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses.

30 44. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, comme produit de maquillage.

45. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, comme produit de protection solaire.

35 46. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, comme produit capillaire rincé ou non-rincé.

40 47. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, comme produit de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau et/ou des yeux.

48. Procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique, **caractérisé en ce que** l'on applique sur la matière kératinique, une composition cosmétique telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 40.

45 49. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la matière kératinique est la peau.

50 50. Utilisation d'au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs B-A-B, pour gélifier et/ou épaissir une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant au moins une phase aqueuse.

55 51. Utilisation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le bloc polymérique ionique A est totalement hydrophile et le bloc polymérique B est totalement hydrophobe.

52. Utilisation selon la revendication 50 ou 51, **caractérisée en ce que** la composition comprend en outre un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible diblocs A'-B dans lequel A' est un bloc polymérique hydrosoluble neutre et B un bloc polymérique hydrophobe.



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 02 29 1582

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)		
X	C. TSITSILIANIS ET AL.: "An Associative Polyelectrolyte End-Capped with Short Polystyrene Chains." MACROMOLECULES, vol. 33, no. 8, 2000, pages 2936-2943, XP002202464 * le document en entier * -----	1-52	A61K7/48		
X	WO 01 16187 A (RHODIA CHIMIE) 8 mars 2001 (2001-03-08) * revendications 1-14,23,24; exemple 11 * -----	1-52			
X	EP 0 947 527 A (B.F. GOODRICH) 6 octobre 1999 (1999-10-06) * revendications 1,2,12,18,24-26,30,46,55,66; exemple 5 * -----	1-52			
X	EP 1 002 527 A (L'ORÉAL) 24 mai 2000 (2000-05-24) * colonne 2, ligne 36 - colonne 3, ligne 36; revendications 1-5 * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)		
A	FR 2 710 646 A (LVMH RECHERCHE) 7 avril 1995 (1995-04-07) * revendications 1-21 * -----	1-52	A61K		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications					
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur			
LA HAYE	10 décembre 2002	Willekens, G			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES					
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention				
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date				
A : antécédent technologique	D : cité dans la demande				
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons				
P : document intercalaire	S : membre de la même famille, document correspondant				

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 02 29 1582

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-12-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0116187	A	08-03-2001	AU BR CN EP WO NO US US	7295900 A 0013695 A 1378563 T 1208119 A1 0116187 A1 20021013 A 2001034428 A1 2001044498 A1	26-03-2001 16-07-2002 06-11-2002 29-05-2002 08-03-2001 02-05-2002 25-10-2001 22-11-2001
EP 947527	A	06-10-1999	EP	0947527 A1	06-10-1999
EP 1002527	A	24-05-2000	FR BR EP JP KR US	2783706 A1 9904529 A 1002527 A2 2000095630 A 2000023432 A 6277388 B1	31-03-2000 14-11-2000 24-05-2000 04-04-2000 25-04-2000 21-08-2001
FR 2710646	A	07-04-1995	FR DE DE EP WO JP US	2710646 A1 69403811 D1 69403811 T2 0721472 A1 9509874 A1 9503241 T 5711940 A	07-04-1995 17-07-1997 22-01-1998 17-07-1996 13-04-1995 31-03-1997 27-01-1998

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

